

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-056857

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-241174

(22)Date of filing : 09.08.2000

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

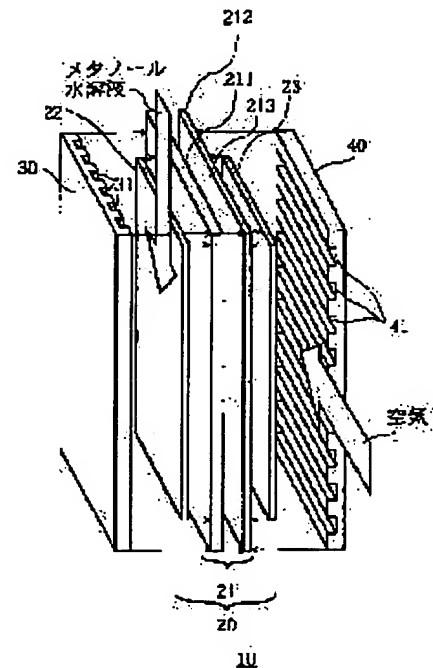
(72)Inventor : SUZUKI SHUICHI  
MATSUBAYASHI TAKAMASA  
KONNO YOSHITO  
YONEZU IKURO

## (54) FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel cell capable of obtaining the excellent output characteristic while restricting the crossover in a fuel cell for generating the power while directly supplying the organic fuel to an anode.

**SOLUTION:** An electrolyte film 21 pinched by an anode 22 and a cathode 23 is formed by laminating an organic electrolyte layer 211 and an inorganic electrolyte layer 212 through an ion exchange material, and the organic electrolyte layer 211 is arranged in the anode 22 side than the inorganic electrolyte layer 212.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.01.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-03247

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.02.2006

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] While having the cel matched for the electrolyte membrane with the anode and the cathode and supplying an organic fuel to said anode In the fuel cell generated by supplying oxidant gas to said cathode said electrolyte membrane It is the fuel cell which it comes to carry out the laminating of the 1st electrolyte layer and the 2nd electrolyte layer with the permeability of an organic fuel lower than the 1st electrolyte layer concerned, and is characterized by allotting said 1st electrolyte layer to an anode side rather than said 2nd electrolyte layer.

[Claim 2] Said 1st electrolyte layer and said 2nd electrolyte layer are a fuel cell according to claim 1 characterized by being stuck through a binder layer with an ion-exchange property.

[Claim 3] It is the fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by for said 1st electrolyte layer consisting of a high molecular compound which moisture content increases under existence of said organic fuel, and said 2nd electrolyte layer consisting of an inorganic compound which has transparency depressor effect to said organic fuel.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPD are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the fuel cell generated while supplying organic fuels, such as a methanol, to an anode directly about a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell operated while supplying a direct anode, without reforming organic fuels, such as a methanol and wood ether, including a direct mold methanol fuel cell (DMFC:Direct MethanolFuel Cell) in recent years is developed. such a fuel cell -- setting -- organic fuels, such as a methanol, -- hydrogen -- since the refining machine for reforming to rich reformed gas is not needed, the configuration is expected from applications, such as a power source of being easy and the for the object for pocket devices, and for mount.

[0003] In such a fuel cell, if air is supplied to a cathode side, it is operating and general DMFC is usually explained to an example, supplying an organic fuel to an anode side, a methanol water solution will be supplied to an anode side, and a reaction will occur like following \*\* type.

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^-$  --- \*\* and the proton ( $\text{H}^+$ ) generated in an anode side penetrate the solid-state poly membrane which is an electrolyte, moves to a cathode side, and reacts with the oxygen in air like following \*\* type in a cathode.

[0004]  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  -- Since the \*\* above-mentioned solid-state poly membrane is moisturized by the moisture in the water generated by \*\* formula, and the methanol water solution supplied to an anode side, proton conductivity is secured. By the way, in such a fuel cell, organic fuels, such as a methanol, penetrate a solid-state poly membrane, even a cathode reaches, and there is a problem which causes the oxygen and the direct combustion reaction in air that the so-called crossover occurs. Since this crossover reduces the output engine performance of cells, such as cathode potential, if it is going to obtain the outstanding output, to control this as much as possible is desired.

[0005] There is a technique indicated by JP,10-40936,A as a technique which controls a crossover (the 1st conventional technique). According to this technique, the solid-state poly membrane by the side of a cathode is made into porosity, and the methanol which supplies and crosses oxygen at that catalyst bed was oxidized, while preparing the methanol oxidation catalyst layer into the solid-state poly membrane, it changed into a carbon dioxide and water and removed, and the crossover is controlled.

[0006] Moreover, according to the technique (the 2nd conventional technique) indicated by JP,2000-106202,A, the crossover is prevented by forming the electrolyte layer which is from an inorganic compound on the anode side of a solid-state poly membrane using methanol transparency depressor effect being in an inorganic compound.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with each above-mentioned 1st and 2nd conventional technique, there is still a trouble that the output engine performance of a cell falls. In the above-mentioned 1st conventional technique, since there is a possibility that the amount of supply of the oxygen to a methanol oxidation catalyst layer may fall, catalyst ability may fall, and a methanol may not be thoroughly disassembled when the water generated in a methanol oxidation catalyst layer closes the porous section by the side of the cathode of a solid-state poly membrane, the output engine performance of a cell will fall.

[0008] In the above-mentioned 2nd conventional technique, since the inorganic electrolyte layer which has methanol transparency depressor effect between an anode and a solid-state poly membrane is formed, the migration of a methanol on the solid-state polyelectrolyte film from an anode side is reduced, but since migration of moisture is also reduced in connection with it, there is a problem that it is difficult for the

moisture content of the solid-state polyelectrolyte film to fall, and to fully secure proton conductivity. Moreover, since a clearance produces the above-mentioned inorganic electrolyte layer in the contact surface of an inorganic electrolyte layer and a solid-state poly membrane with the fine irregularity which dries gel, usually forms a porous body and is formed in the layer front face concerned, a proton shift is barred and the output engine performance of a cell also has the problem of falling, with conductive lowering.

[0009] On the other hand, when it is made hard for a mechanical strength to tend to break weakly if it thin-film-izes in the actual condition, and to give thickness and to break, although development of the inorganic system proton electrolyte membrane which can control the crossover of a methanol and can be used also at low temperature as an electrolyte membrane which changes to a solid-state poly membrane is also furthered, conductivity becomes low, there is a problem that the engine performance of a cell falls, and for putting in practical use, the room of many improvements still remains.

[0010] This invention aims at offering the fuel cell excellent in the output engine performance in view of the above-mentioned problem in the fuel cell generated while supplying organic fuels, such as a methanol, to an anode directly.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, in the fuel cell concerning this invention While having the cel matched for the electrolyte membrane with the anode and the cathode and supplying an organic fuel to said anode It is the fuel cell generated by supplying oxidant gas to said cathode. Said electrolyte membrane It is characterized by coming to carry out the laminating of the 1st electrolyte layer and the 2nd electrolyte layer with the permeability of an organic fuel lower than the 1st electrolyte layer concerned, and allotting said 1st electrolyte layer to an anode side rather than said 2nd electrolyte layer.

[0012] Thus, while it is controlled that an organic fuel penetrates an electrolyte membrane and reaches a cathode side when the 2nd electrolyte layer which has low organic fuel permeability intervenes between an anode and a cathode, i.e., a crossover, since the 1st electrolyte layer is allotted to the anode side rather than the 2nd electrolyte layer, an organic fuel is held at this 1st electrolyte layer. Here, if a thing with the property to also hold moisture with an organic fuel like a solid-state poly membrane as the 1st electrolyte layer is used, sufficient moisture content for the 1st electrolyte layer concerned can be maintained, and proton conductivity will be maintained. Therefore, the output characteristics of a cell also improve.

[0013] Moreover, said 1st electrolyte layer and said 2nd electrolyte layer are characterized by being stuck through a binder layer with an ion-exchange property. With this binder, since the 1st electrolyte layer and the 2nd electrolyte layer can stick in three dimension, while the adhesive property of both layers improving and being hard coming to peel, the proton conductivity between both layers improves and the output characteristics of a cell also improve.

[0014] Moreover, although the film which consists of polymeric materials which begin a solid-state poly membrane in the 1st electrolyte layer, and moisture content increases under organic fuel existence practical is used, it is desirable on the output characteristics of a cell to use the inorganic compound which has organic fuel transparency depressor effect as the 2nd electrolyte layer in this case.

[0015]

[Embodiment of the Invention] It explains referring to a drawing about the case where the gestalt of operation of the fuel cell concerning this invention is hereafter applied to DMFC.

(1) The cel block diagram 1 of DMFC is an important section decomposition perspective view of DMFC concerning 1 operation gestalt of this invention, and shows one cel unit.

[0016] As shown in this drawing, the cel unit 10 consists of a cel 20, an anode side plate 30, and a cathode side plate 40, and the cel 20 is pinched by both the plates 30 and 40. A cel 20 is equipped with an electrolyte membrane 21, an anode 22, and a cathode 23, and through the electrolyte membrane 21, an anode 22 and a cathode 23 counter and it is prepared.

[0017] The laminating of the organic electrolyte layer 211 and the inorganic electrolyte layer 212 is carried out, an electrolyte membrane 21 is constituted, the organic electrolyte layer 211 is allotted to an anode 22 side, and the inorganic electrolyte layer 212 is allotted to a cathode side. The organic electrolyte layer 211 is an ion exchange membrane which consists of perfluoroalkyl sulfonic-acid system resin, for example, Nafion (Du Pont make) and Flemion (Asahi Glass Co., Ltd. make) are used.

[0018] The inorganic electrolyte layer 212 has the function excellent in especially the thing that formed the gel matter which is the film-like thing which has the high function which carries out methanol transparency control as compared with the above-mentioned organic electrolyte layer 211, and has proton conductivity, for example, contains P2O5 and SiO2 in the shape of film. This inorganic electrolyte layer 212 is later

mentioned in detail, although produced using a sol-gel method from a metal alkoxide. In addition, various metallic oxides may be added and used for the above-mentioned gel matter.

[0019] The carbon powder and perfluoroalkyl sulfonic-acid system resin which supported the precious metal catalyst, respectively are mixed, and an anode 22 and a cathode 23 are formed in the shape of film on the carbon paper with which water-repellent treatment was given. For example, as a precious metal catalyst by the side of an anode 22, as for amount:of platinum (Pt)-(ruthenium Ru) (Pt support 1 mg/cm<sup>2</sup>, and Pt/Ru, platinum (Pt) and (amount of Pt support 1 mg/cm<sup>2</sup>) are used by the mole ratio as a precious metal catalyst by the side of 1/1), and a cathode 23.

[0020] The anode side channel 31 is formed in the anode 22 of the anode side plate 30, and one principal plane of the side which counters, and the methanol water solution which is a fuel for a cell is supplied to them along with this channel. The cathode side channel 41 is formed in the cathode 23 of the cathode side plate 40, and one principal plane of the side which counters, and the air as an oxidizer is supplied to them along with this channel.

(2) Explain the production approach of an electrolyte membrane 21, next the approach of producing the electrolyte membrane 21 characteristic of the gestalt of this operation.

[0021] The laminating of the organic electrolyte layer 211 and the inorganic electrolyte layer 212 is carried out, and the electrolyte membrane 21 is constituted, as mentioned above. The poly membrane (thickness of about 200 micrometers) of the above-mentioned perfluoroalkyl sulfonic-acid system used for a common polymer electrolyte fuel cell etc. is used, and the organic electrolyte layer 211 is cut by predetermined magnitude. Here, although especially membranous thickness is not limited, the thinner one is desirable from the relation of proton conductivity.

[0022] The inorganic electrolyte layer 212 is a film-like thing which has proton conductivity as mentioned above. After the inorganic gel which forms this inorganic electrolyte layer 212 makes water and the mixed solvent of ethanol mix the mixed metal alcoholate solution which consists of an ethyl silicate and phosphoric-acid methyl, add a hydrochloric acid or ammonia, and formaldehyde, and it is made to hydrolyze, and near a room temperature, it is made to gel for several days and is produced. One side of a PTFE sheet is made to apply and dry this inorganic gel, and the inorganic electrolyte layer 212 of predetermined thickness (about 10 micrometers) is formed.

[0023] On the field 213 of the inorganic electrolyte layer 212 by which formation was carried out [ above-mentioned ], the electrolyte layer 21 carries out the cast of the solution of an ion exchanger (the same component as the organic electrolyte layer 211), dries it, and after carrying out a laminating so that the above-mentioned organic electrolyte layer 211 may touch on the field, on predetermined conditions (for example, temperature:150 degree C, a pressure: 50kg/cm<sup>2</sup>, time amount:60 seconds), a hotpress is carried out and it joins, and it is formed by exfoliating a PTFE sheet.

[0024] By the way, generally, moisture evaporates at the time of desiccation, such an inorganic electrolyte layer 212 serves as a porous body, and fine irregularity surely produces it on a front face. Therefore, a clearance is generated between the inorganic electrolyte layer 212 and the organic electrolyte layer 211, and the problem of checking migration of the proton from a cathode 23 side, and the problem that the interface of organic / inorganic electrolyte layer tends to separate arise. Then, after carrying out the cast of the solution of the above-mentioned ion exchanger between the inorganic electrolyte layer 212 and the organic electrolyte layer 211 and making it dry as mentioned above, by pasting up both layers with a hotpress, this ion exchanger achieves the duty of a binder and organic / inorganic electrolyte layer comes to contact in three dimension. By this, since the adhesion between the organic electrolyte layer 211 and the inorganic electrolyte layer 212 improves, while being hard coming to separate in reinforcement, migration of a proton becomes smooth and contributes also to the improvement in the output engine performance of a cell.

[0025] (3) The following actuation is performed in the above-mentioned fuel cell of a fuel cell of operation. In the cel unit 10, a methanol water solution is supplied to the anode side channel 31, and air is supplied to the cathode side channel 41. In an anode 22, the reaction the methanol and water in the water solution which circulates the anode side channel 31 are indicated to be by the above-mentioned \*\* formula is caused. The proton generated by this reaction passes an electrolyte membrane 21, and moves to a cathode 23.

[0026] In a cathode 23, the reaction of the above-mentioned \*\* type is caused by the oxygen in the air which circulates the cathode side channel 41, and the proton which moves from an anode 22. Some water generated by this reaction will be held at an electrolyte membrane 21. Although the methanol which a proton tends to move to a cathode side from an anode side penetrates the organic electrolyte layer 211, in the inorganic electrolyte layer 212, it is hard to penetrate it here. Therefore, a crossover is controlled.

[0027] Moreover, it is known that the moisture content in the case of carrying out impregnation of the

methanol water solution will increase compared with moisture content in case the perfluoroalkyl sulfonic-acid poly membrane which constitutes the organic electrolyte layer 211 among electrolyte membranes 21 carries out impregnation only of the water (development and utilization of a polymer electrolyte fuel cell: TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE work p63). In a cel 20, since the anode 22 and the organic electrolyte layer 211 touch, a methanol water solution is supplied to the organic electrolyte layer 211 from an anode side, and moisture content is fully secured to the organic electrolyte layer 211 with the above-mentioned property. Therefore, proton conductivity does not fall like the 2nd conventional technique. That is, since a crossover can be suppressed while fully securing proton conductivity, the output engine performance of a cell can be improved.

[0028] Moreover, since the catalyst bed of a center section of the organic electrolyte layer like the 1st conventional technique is not prepared, the oxygen supply problem to a catalyst bed does not exist, either. Therefore, lowering of the cathode potential resulting from it is not produced, either. In addition, since moisture content increases in the organic electrolyte layer 211 to which impregnation of the methanol water solution is carried out and it is maintained at sufficient moisturization condition as mentioned above, it excels in proton conductivity and the output engine performance of a cell improves.

[0029] In addition, although the gestalt of the above-mentioned implementation explained DMFC operated while supplying a methanol to an anode side directly as an organic fuel, it is thought that it is possible to apply this invention also in the fuel cell operated while supplying wood ether and lower alcohol, such as ethanol, directly as an organic fuel, and the output engine performance of a cell can be raised also in these fuel cells.

[0030] [Example] -- based on the gestalt of the account operation of a top, DMFC was produced and it operated in the single cel. Drawing 2 is the outline side elevation of the cel 20 (refer to drawing 1 ) in DMFC of this example. As shown in this drawing, the cel 20 is carrying out the configuration by which the laminating was carried out to the anode 22, the organic electrolyte layer 211, the inorganic electrolyte layer 222, and the cathode 23 to order from the fuel-supply side.

[0031] [Example 1 of a comparison] Since it is only that DMFC of an example differs from the configuration of an electrolyte membrane, DMFC of this example 1 of a comparison is explained using drawing 3 . Drawing 3 is the outline side elevation of the cel of DMFC in this example 1 of a comparison. As shown in this drawing, the cel of the example 1 of a comparison is carrying out the configuration by which the laminating was carried out to the anode 522, the organic electrolyte layer 5211, and the cathode 523 to order from the fuel-supply side, and examples differ in that the inorganic electrolyte layer 212 is not formed. In addition, the respectively same thing as the thing in an example is being used for an anode 522, the organic electrolyte layer 5211, and a cathode 523.

[0032] [Example 2 of a comparison] Since it is only that DMFC of an example differs from the configuration of an electrolyte membrane, DMFC of this example 2 of a comparison is explained using drawing 4 . Drawing 4 is the outline side elevation of the cel of DMFC in this example 2 of a comparison. As shown in this drawing, the cel is carrying out the configuration by which the laminating was carried out to the anode 622, the inorganic electrolyte layer 6212, the organic electrolyte layer 6211, and the cathode 623 to order from the fuel-supply side, and differs from the example the point which arrangement of an organic electrolyte layer and an inorganic electrolyte layer has reversed, and in that between organic / inorganic electrolyte layers is not stuck through an ion exchanger. In addition, about the anode 622, the inorganic electrolyte layer 6212, the organic electrolyte layer 6211, and the cathode 623, the same thing as the thing in an example is used.

[0033] [Experiment] The electrical potential difference between terminals (V) and internal resistance (omegacm<sup>2</sup>) were measured having set DMFC of the above-mentioned example and the examples 1 and 2 of a comparison as the service condition shown below, and operating. [0034] which shows a measurement result in a table 1

[A table 1]

	実施例1	比較例1	比較例2
端子間電圧(V)	0.45	0.36	0.42
内部抵抗(Ωcm <sup>2</sup> )	0.32	0.22	0.61

Fuel: Methanol water solution (1.5 mol/L)

oxidizer: -- air cel temperature: -- 90-degree-C current density: -- 100 mA/cm<sup>2</sup> -- if an example is compared with the example 1 of a comparison as the result of this table 1 shows, DMFC of an example excels DMFC of the example 1 of a comparison in the electrical-potential-difference value between terminals, and the internal resistance value. This is considered because generating of a crossover is controlled in DMFC of an example although a crossover occurs in DMFC of the example 1 of a comparison.

[0035] That is, although the methanol of a fuel permeates to the organic electrolyte layers 211 and 5211 in DMFC of an example and the example 1 of a comparison, in the example 1 of a comparison, a methanol reaches even to a cathode 523 after that, a crossover arises, and especially the electrical potential difference between terminals falls. On the other hand, in an example, since the inorganic electrolyte layer 212 which has methanol transparency depressor effect between cathodes 23 from the organic electrolyte layer 211 exists, a methanol does not reach even to a cathode 23 and a crossover is not produced. Therefore, it is thought that it excels in the output engine performance of a cell in DMFC of an example.

[0036] Moreover, DMFC of an example has an electrical potential difference between terminals high when an example is compared with the example 2 of a comparison a little compared with DMFC of the example 2 of a comparison. Since the direction of an example has high proton conductivity, this is considered.

Moreover, in an internal resistance value, as for the height of this proton conductivity, an example is shown also from the thing of the value of the example 2 of a comparison which about 1/2 is 2. It is thought that the height of this proton conductivity originates in the difference in the moisture content of an organic electrolyte layer and the difference in the adhesion condition of an inorganic electrolyte layer and an organic electrolyte layer. With the point that both have prevented the crossover by existence of the inorganic electrolyte layers 212 and 6212, although there is no difference, as a result of moisture's also having the progress to the organic electrolyte layer 6211 barred with the methanol in a methanol water solution by allotting the inorganic electrolyte layer 6212 to an anode 622 side in DMFC of the example 2 of a comparison, it is thought that the moisture content of the organic electrolyte layer 6211 falls. Therefore, in the example 2 of a comparison, proton conductivity falls and an internal resistance value becomes high.

[0037] On the other hand, since in DMFC of an example much moisture content is maintained rather than the case where water is only contained, from moisture content increasing it under methanol existence since the organic electrolyte layer 211 consists of a macromolecule of a perfluoroalkyl sulfonic-acid system while a methanol water solution permeates from an anode 22 side and, as for the organic electrolyte layer 211, is moisturized by the moisture, it excels in proton conductivity and the internal resistance of a cell is reduced. In addition, if the organic electrolyte layer which can sink in an organic fuel like an example is allotted in contact with an anode, fuel distribution within the anode side which a methanol is spread in an organic electrolyte layer and touches it can be made into homogeneity, but in the inorganic electrolyte layer 6212 of the example 2 of a comparison, since the impregnation maintenance of the methanol transparency depressor effect, therefore methanol can hardly be carried out, the fuel distribution homogeneity in the 622nd page of an anode falls. Therefore, in the example 2 of a comparison, proton conductivity is considered to fall further.

[0038] Furthermore, in DMFC of an example, it is stuck between the organic electrolyte layer 211 and the inorganic electrolyte layer 212 through the binder which consists of an ion exchanger, and its proton conductivity between two electrolyte layers improves through this ion exchanger. Therefore, by DMFC of an example, it is thought that the electrical potential difference between terminals improves and output characteristics improve.

[0039]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the fuel cell concerning this invention, an electrolyte membrane The 1st electrolyte layer, Since it comes to carry out the laminating of the 2nd electrolyte layer with the permeability of an organic fuel lower than the 1st electrolyte layer concerned and said 1st electrolyte layer is allotted to an anode side rather than said 2nd electrolyte layer Since impregnation of an organic fuel and the moisture is fully carried out to the 1st electrolyte layer and proton conductivity is maintained while being able to control that an organic fuel penetrates an electrolyte membrane and reaches to a cathode, i.e., a crossover, the internal resistance of a cell decreases and the output engine performance improves.

[0040] Moreover, according to the fuel cell concerning this invention, since it is stuck to the 1st electrolyte layer and the 2nd electrolyte layer through a binder layer with an ion-exchange property, its proton conductivity improves and its output engine performance of a cell improves while the 1st electrolyte layer

and the 2nd electrolyte layer are constituted so that it may stick in three dimension and may touch, its mechanical strength increases and they stop being able to separate easily.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

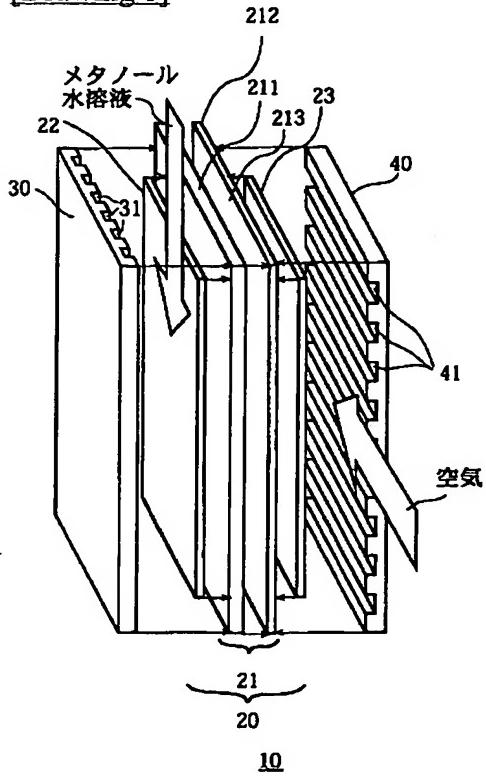
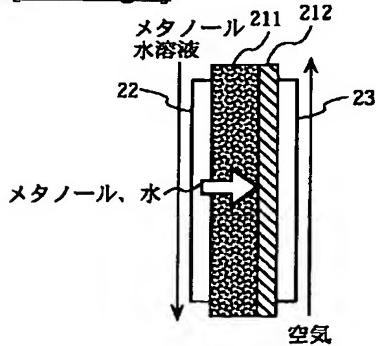
JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

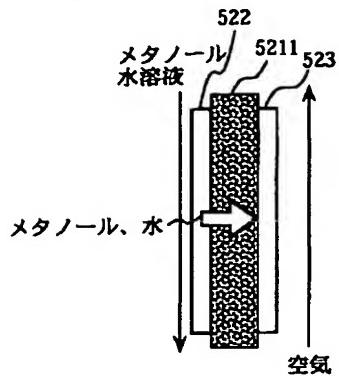
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

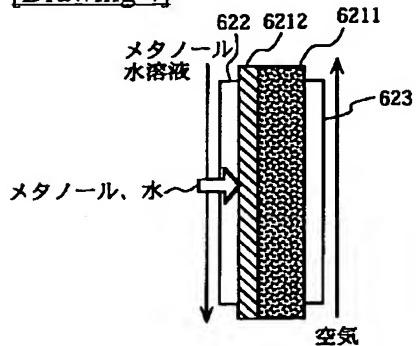
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-56857

(P2002-56857A)

(43)公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51)Int.Cl.'

H 01 M 8/02

識別記号

F I

H 01 M 8/02

マークコード(参考)

M 5 H 0 2 6

L

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号

特願2000-241174(P2000-241174)

(22)出願日

平成12年8月9日 (2000.8.9)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 鈴木 修一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

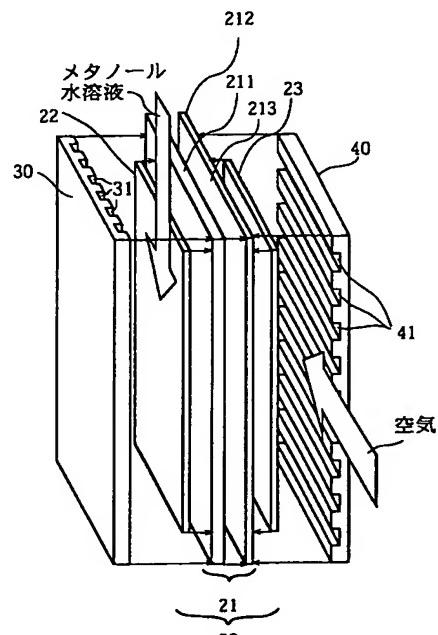
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【課題】 アノードに有機燃料を直接供給しながら発電する燃料電池において、クロスオーバーを抑制しながら良好な出力特性を得ることができる燃料電池を提供する。

【解決手段】 アノード22とカソード23に挟持された電解質膜21を、有機電解質層211と無機電解質層212とをイオン交換体を介して積層して構成するとともに、有機電解質層211を無機電解質層212よりアノード22側に配する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備え、前記アノードに有機燃料を供給するとともに、前記カソードに酸化剤ガスを供給することによって発電する燃料電池において、

前記電解質膜は、第1の電解質層と、当該第1の電解質層よりも有機燃料の透過性が低い第2の電解質層とが積層されてなり、

前記第1の電解質層は前記第2の電解質層よりもアノード側に配されることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記第1の電解質層と前記第2の電解質層は、イオン交換機能を有したバインダ層を介して密着されることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記第1の電解質層は、前記有機燃料の存在下で含水量が増加する高分子化合物からなり、前記第2の電解質層は、前記有機燃料に対して透過抑制効果のある無機化合物からなることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池に関し、特に、メタノールなどの有機燃料をアノードに直接供給しながら発電する燃料電池に関する。

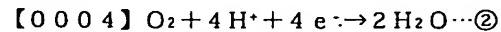
## 【0002】

【従来の技術】 近年、直接型メタノール燃料電池（DMFC: Direct Methanol Fuel Cell）を始めとして、メタノールやジメチルエーテルなどの有機燃料を改質せずに直接アノードに供給しながら運転する燃料電池が開発されている。このような燃料電池においては、メタノールなどの有機燃料を水素リッチな改質ガスに改質するための改質器を必要としないため、構成が簡単であり携帯機器用や車載用の電源などの用途に期待されている。

【0003】 こうした燃料電池においては、通常、アノード側に有機燃料を供給しながらカソード側に空気を供給して運転しており、一般的なDMFCを例に説明すると、アノード側においてメタノール水溶液が供給され、下記①式のように反応が起こる。



そして、アノード側で発生するプロトン（H<sup>+</sup>）は、電解質である固体高分子膜を透過してカソード側に移動し、カソードにおいて下記②式のように空気中の酸素と反応する。



上記固体高分子膜は、②式で発生した水、およびアノード側に供給されるメタノール水溶液中の水分により保湿されるのでプロトン伝導性は確保される。ところで、このような燃料電池においては、メタノールなどの有機燃料が固体高分子膜を透過してカソードまで到達し、空気中の酸素と直接燃焼反応を起こす、いわゆるクロスオーバーが発生するという問題がある。このクロスオーバーは、カソード電位などの電池の出力性能を低下させてしまうので、優れた出力を得ようすればできるだけこれを抑制することが望まれる。

【0005】 クロスオーバーを抑制する技術としては、特開平10-40936号公報に記載されている技術がある（第1従来技術）。この技術によると、固体高分子膜中にメタノール酸化触媒層を設けるとともにカソード側の固体高分子膜を多孔質にしてその触媒層に酸素を供給し、クロスオーバーしてくるメタノールを酸化させて二酸化炭素と水に変換して除去し、クロスオーバーを抑制している。

【0006】 また、特開2000-106202号公報に記載されている技術（第2従来技術）によると、無機化合物にメタノール透過抑制効果があることを利用して、固体高分子膜のアノード側に無機化合物からなる電解質層を形成することによってクロスオーバーを防止している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記各第1、第2従来技術では、依然、電池の出力性能が低下するという問題点がある。上記第1従来技術においては、メタノール酸化触媒層において発生する水が固体高分子膜のカソード側の多孔部を塞いでしまうことにより、メタノール酸化触媒層への酸素の供給量が低下して触媒能が低下しメタノールが完全に分解されない恐れがあるため、電池の出力性能が低下してしまう。

【0008】 上記第2従来技術においては、アノードと固体高分子膜との間にメタノール透過抑制効果のある無機電解質層が形成されるため、アノード側から固体高分子電解質膜へのメタノールの移動が低減されるが、それに伴って水分の移動も低減されるので、固体高分子電解質膜の含水量が低下して十分にプロトン伝導性を確保することが難しいという問題がある。また、上記無機電解質層は、通常、ゲルを乾燥して多孔質体を形成するものであり、当該層表面に形成される細かな凹凸により無機電解質層と固体高分子膜との接触面において隙間が生じるので、プロトン移動が妨げられて導電性の低下を伴い、電池の出力性能は低下するという問題もある。

【0009】 他方、固体高分子膜に変わる電解質膜として、メタノールのクロスオーバーを抑制することができ、低温でも使用できる無機系プロトン電解質膜の開発も進められているが、現状では薄膜化すると機械的強度が弱く壊れやすく、厚みを持たせ壊れにくくすると導電性が低くなり電池の性能が低下するという問題があり、実用化するにはまだ多くの改善の余地が残っている。

【010】 本発明は、上記の問題に鑑み、メタノールなどの有機燃料をアノードに直接供給しながら発電する燃料電池において、出力性能が優れた燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る燃料電池では、電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備え、前記アノードに有機燃料を供給するとともに、前記カソードに酸化剤ガスを供給することによって発電する燃料電池であって、前記電解質膜は、第1の電解質層と、当該第1の電解質層よりも有機燃料の透過性が低い第2の電解質層とが積層されてなり、前記第1の電解質層は前記第2の電解質層よりもアノード側に配されることを特徴とする。

【0012】このように低い有機燃料透過性を有する第2電解質層がアノードとカソード間に介在することによって、有機燃料が電解質膜を透過してカソード側に到達すること、すなわちクロスオーバーが抑制されるとともに、第1電解質層は第2電解質層よりもアノード側に配されているため、この第1電解質層には有機燃料が保持される。ここで、第1電解質層として固体高分子膜のように有機燃料とともに水分も保持する性質があるものを用いると、当該第1電解質層には十分な含水量を保つことができ、プロトン伝導性が維持される。よって、電池の出力特性も向上する。

【0013】また、前記第1の電解質層と前記第2の電解質層は、イオン交換機能を有したバインダ層を介して密着されることを特徴とする。このバインダにより、第1電解質層と第2電解質層とが3次元的に密着することができるので両層の接着性が向上しはがれにくくなるとともに、両層間におけるプロトン伝導性が向上して電池の出力特性も向上する。

【0014】また、実用的には、第1電解質層には固体高分子膜をはじめ、有機燃料存在下で含水量が増加する高分子材料からなる膜が用いられるが、この場合、第2電解質層として有機燃料透過抑制効果のある無機化合物を用いることが電池の出力特性上好ましい。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る燃料電池の実施の形態を、DMFCに適用した場合について図面を参照しながら説明する。

## (1) DMFCのセル構成

図1は、本発明の一実施形態にかかるDMFCの要部分解斜視図であって、1つのセルユニットを示している。

【0016】同図に示すように、セルユニット10は、セル20、アノード側プレート30、カソード側プレート40とから構成されており、セル20が両プレート30、40に挟持されている。セル20は、電解質膜21、アノード22、カソード23を備え、電解質膜21を介してアノード22、カソード23が対向して設けられている。

【0017】電解質膜21は、有機電解質層211と無機電解質層212とが積層されて構成され、アノード22側には有機電解質層211が、カソード側には無機電

解質層212が配される。有機電解質層211は、パーカルオロアルキルスルホン酸系樹脂からなるイオン交換膜であり、例えばNafion(デュポン社製)やFlemion(旭硝子社製)が用いられる。

【0018】無機電解質層212は、上記有機電解質層211と比較して高いメタノール透過抑制する機能を持ち、かつプロトン伝導性を有する膜状のものであり、例えば、 $P_2O_5$ や $SiO_2$ を含むゲル状物質を膜状に形成したものが特に優れた機能を持つ。この無機電解質層212は、金属アルコキシドからゾルゲル法を用いて作製されるが詳しくは後述する。なお、上記ゲル状物質に種々の金属酸化物が添加されて使用される場合もある。

【0019】アノード22、カソード23は、それぞれ貴金属触媒を担持したカーボン粉末とパーカルオロアルキルスルホン酸系樹脂とが混合され、撥水化処理の施されたカーボンペーパー上に膜状に形成されたものである。例えば、アノード22側の貴金属触媒としては白金(Pt)一ルテニウム(Ru)(Pt担持量: 1mg/cm<sup>2</sup>, Pt/Ruモル比1/1)、カソード23側の貴金属触媒としては、白金(Pt)(Pt担持量1mg/cm<sup>2</sup>)が用いられる。

【0020】アノード側プレート30のアノード22と対向する側の一主面には、アノード側チャネル31が形成され、このチャネルに沿って電池の燃料であるメタノール水溶液が供給される。カソード側プレート40のカソード23と対向する側の一主面には、カソード側チャネル41が形成されており、このチャネルに沿って酸化剤としての空気が供給される。

## (2) 電解質膜21の作製方法

30 次に、本実施の形態に特徴的な電解質膜21を作製する方法について説明する。

【0021】電解質膜21は、上述したように、有機電解質層211と無機電解質層212とが積層されて構成されている。有機電解質層211は、一般的の固体高分子型燃料電池などにも使用される、上記パーカルオロアルキルスルホン酸系の高分子膜(厚み約200μm)が使用され、所定の大きさに切断される。ここで、膜の厚みは特に限定されないが、プロトン伝導性の関係から薄い方が好ましい。

40 【0022】無機電解質層212は、上述したようにプロトン伝導性を有する膜状のものである。この無機電解質層212を形成する無機ゲルは、例えばケイ酸エチル、リン酸メチルからなる混合金属アルコレート溶液を水、エタノールの混合溶媒に混合させた後、塩酸又はアンモニアおよびホルムアルデヒドを加えて加水分解させ、室温付近で数日間ゲル化させて作製される。この無機ゲルをPTFEシートの片面に塗布、乾燥させて所定の厚み(約10μm)の無機電解質層212が形成される。

50 【0023】電解質膜21は、上記形成された無機電解

質層212の面213上にイオン交換体（有機電解質層211と同じ成分）の溶液をキャストして乾燥させ、その面上に上記有機電解質層211が接するように積層した後、所定条件（例えば、温度：150℃、圧力：50kg/cm<sup>2</sup>、時間：60秒）でホットプレスして接合し、PTFEシートを剥離することによって形成される。

【0024】ところで一般に、こうした無機電解質層212は乾燥時に水分が蒸発して多孔質体となり、表面に細かい凹凸が必ず生じる。そのため、無機電解質層212と有機電解質層211との間には隙間が生じ、カソード23側からのプロトンの移動を阻害するという問題や、有機／無機電解質層の界面が剥がれやすいという問題が生じる。そこで、上述したように無機電解質層212と有機電解質層211との間に上記イオン交換体の溶液をキャストさせて乾燥させたのち両層をホットプレスで接着することにより、このイオン交換体がバインダの役目を果たし、有機／無機電解質層が3次元的に接触するようになる。これによって、有機電解質層211と無機電解質層212の間の密着性が向上するので、強度的に剥がれにくくなるとともに、プロトンの移動がスムーズになり電池の出力性能向上にも寄与する。

#### 【0025】（3）燃料電池の動作

上記燃料電池においては、以下のような動作が行われる。セルユニット10において、アノード側チャネル31にはメタノール水溶液が供給され、カソード側チャネル41には空気が供給される。アノード22では、アノード側チャネル31を流通する水溶液中のメタノールと水が上記①式で示される反応を起こす。この反応により生成するプロトンは、電解質膜21を通過してカソード23に移動する。

【0026】カソード23では、カソード側チャネル41を流通する空気中の酸素と、アノード22から移動していくプロトンとにより、上記②式の反応を起こす。この反応により生成する水の一部は電解質膜21に保持されることとなる。ここで、プロトンとともにアノード側からカソード側に移動しようとするメタノールは、有機電解質層211は透過するが、無機電解質層212には透過しにくい。したがって、クロスオーバーは抑制される。

【0027】また、電解質膜21のうち有機電解質層211を構成するパーカルオロアルキルスルホン酸高分子膜は、単に水のみを含浸させる場合の含水量と比べて、メタノール水溶液を含浸させる場合の含水量が増加することが知られている（固体高分子型燃料電池の開発と実用化：技術情報協会著p63）。セル20においては、アノード22と有機電解質層211とが接觸しているので、有機電解質層211にはアノード側からメタノール水溶液が供給され、上記特性により有機電解質層211には含水量が十分に確保される。そのため、第2従来技

術のようにプロトン伝導性が低下することはない。すなわち、プロトン伝導性を十分に確保するとともにクロスオーバーを抑えることができるので、電池の出力性能を向上することができる。

【0028】また、第1従来技術のような、有機電解質層の中央部の触媒層を設けていないため、触媒層への酸素供給問題も存在しない。したがって、それに起因するカソード電位の低下も生じない。加えて、上述したように、メタノール水溶液が含浸される有機電解質層211においては含水量が増加し十分な保湿状態に保たれるため、プロトン伝導性に優れ、電池の出力性能が向上する。

【0029】なお、上記実施の形態では、アノード側にメタノールを有機燃料として直接供給しながら運転するDMFCについて説明したが、有機燃料としてジメチルエーテルや、エタノールなどの低級アルコールを直接供給しながら運転する燃料電池においても本発明を適用することが可能であり、これらの燃料電池においても電池の出力性能を高めることができると考えられる。

【0030】【実施例】上記実施の形態に基づいて、DMFCを作製し、単セルで運転を行った。図2は、本実施例のDMFCにおけるセル20（図1参照）の概略側面図である。同図に示すように、セル20は燃料供給側から順に、アノード22、有機電解質層211、無機電解質層222、カソード23と積層された構成をしている。

【0031】【比較例1】本比較例1のDMFCは、実施例のDMFCと電解質膜の構成が異なるのみであるので、図3を用いて説明する。図3は、本比較例1におけるDMFCのセルの概略側面図である。同図に示すように、比較例1のセルは燃料供給側から順に、アノード522、有機電解質層5211、カソード523と積層された構成をしており、実施例とは無機電解質層212を設けていない点で異なっている。なお、アノード522、有機電解質層5211、カソード523は、それぞれ実施例におけるものと同じものを使用している。

【0032】【比較例2】本比較例2のDMFCは、実施例のDMFCと電解質膜の構成が異なるのみであるので、図4を用いて説明する。図4は、本比較例2におけるDMFCのセルの概略側面図である。同図に示すように、セルは燃料供給側から順に、アノード622、無機電解質層6212、有機電解質層6211、カソード623と積層された構成をしており、有機電解質層と無機電解質層の配置が逆転している点、および有機／無機電解質層の間をイオン交換体を介して密着させていない点で実施例と異なっている。なお、アノード622、無機電解質層6212、有機電解質層6211、カソード623については実施例におけるものと同じものを使用している。

【0033】【実験】上記実施例および比較例1、2の

D M F C を以下に示す運転条件に設定して運転しながら、端子間電圧 (V) および内部抵抗 ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) を測定した。測定結果を表 1 に示す

## 【0034】

## 【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
端子間電圧(V)	0.45	0.36	0.42
内部抵抗( $\Omega \text{ cm}^2$ )	0.32	0.22	0.61

燃料：メタノール水溶液 (1. 5 mol/L)

酸化剤：空気

セル温度：90°C

電流密度：100 mA/cm<sup>2</sup>

この表 1 の結果からわかるとおり、実施例と比較例 1 を比較すると、端子間電圧値および内部抵抗値とともに実施例の D M F C が比較例 1 の D M F C より優れている。これは、比較例 1 の D M F C においてはクロスオーバーが発生するが、実施例の D M F C においてはクロスオーバーの発生が抑制されているためと考えられる。

【0035】すなわち、実施例、比較例 1 の D M F C とともに、有機電解質層 211, 5211までは燃料のメタノールが浸透するが、比較例 1 においてはメタノールがその後カソード 523まで到達してクロスオーバーが生じ、特に端子間電圧が低下する。他方、実施例においては、有機電解質層 211からカソード 23の間にメタノール透過抑制効果のある無機電解質層 212が存在するために、メタノールはカソード 23まで到達せず、クロスオーバーは生じない。したがって、実施例の D M F C においては電池の出力性能に優れると考えられる。

【0036】また、実施例と比較例 2 とを比較すると、実施例の D M F C は比較例 2 の D M F C に比べ、端子間電圧が若干高い。これは実施例の方がプロトン伝導性が高いためと考えられる。また、このプロトン伝導性の高さは、内部抵抗値においては、実施例が比較例 2 の値の約 1/2 となっていることからも示される。このプロトン伝導性の高さは、有機電解質層の含水量の違いおよび無機電解質層と有機電解質層との密着状態の違いに起因するものと思われる。両者とも無機電解質層 212, 6212 の存在によりクロスオーバーを防止している点では違ひがないものの、比較例 2 の D M F C の場合、無機電解質層 6212 がアノード 622側に配されることによって、メタノール水溶液中のメタノールとともに水分も有機電解質層 6211への進行を妨げられる結果、有機電解質層 6211 の含水量が低下すると考えられる。そのため、比較例 2 ではプロトン伝導性が低下し、内部抵抗値が高くなる。

【0037】一方、実施例の D M F C の場合には、メタノール水溶液がアノード 22側から浸透してその水分により有機電解質層 211 は保湿されるとともに、有機電

解質層 211 はパーカルオロアルキルスルホン酸系の高分子からなるためメタノール存在下で含水量が増加することから、単に水が含まれている場合よりも多くの含水量が保たれるので、プロトン伝導性に優れ、電池の内部抵抗は低減する。加えて、実施例のように有機燃料を含浸できる有機電解質層がアノードに接して配されれば、有機電解質層においてメタノールが拡散しそれに接するアノード面内の燃料分布を均一にすることができるが、比較例 2 の無機電解質層 6212においては、そのメタ

20 ノール透過抑制効果ゆえにメタノールをほとんど含浸保持できないため、アノード 622面内の燃料分布均一性が低下する。そのため、比較例 2 ではプロトン伝導性がさらに低下すると考えられる。

【0038】さらに、実施例の D M F C においては、有機電解質層 211 と無機電解質層 212との間は、イオン交換体からなるバインダを介して密着されており、このイオン交換体を介して 2つの電解質層間でのプロトン伝導性が向上される。よって、実施例の D M F C では端子間電圧が向上し、出力特性は向上すると考えられる。

## 【0039】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明に係る燃料電池によれば、電解質膜が、第1の電解質層と、当該第1の電解質層よりも有機燃料の透過性が低い第2の電解質層とが積層されてなり、前記第1の電解質層は前記第2の電解質層よりもアノード側に配されるので、有機燃料が電解質膜を透過してカソードへ到達すること、すなわちクロスオーバーを抑制することができるとともに、第1の電解質層には有機燃料および水分が十分に含浸されてプロトン伝導性が維持されるので、電池の内部抵抗が減少し出力性能が向上する。

【0040】また、本発明に係る燃料電池によれば、第1の電解質層と第2の電解質層が、イオン交換機能を有したバインダ層を介して密着されるので、第1電解質層と第2電解質層は3次元的に密着して接するよう構成され、機械的強度が増して剥がれにくくなるとともに、プロトン伝導性が向上して電池の出力性能が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る D M F C の要部分解斜視図である。

【図2】本発明の実施例のセルユニットの概略側面図で

ある。

【図3】比較例1におけるセルユニットの概略側面図である。

【図4】比較例2におけるセルユニットの概略側面図である。

【符号の説明】

10	セルユニット
20	セル
21	電解質膜

22

23

30

31

40

41

211

212

213

アノード

カソード

アノード側プレート

アノード側チャネル

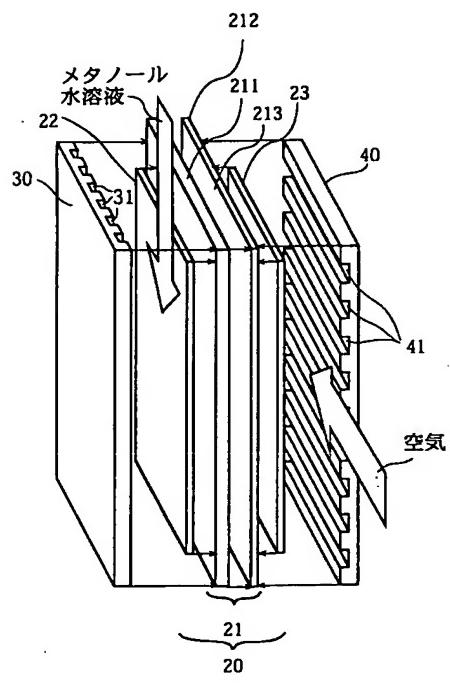
カソード側プレート

カソード側チャネル

有機電解質層

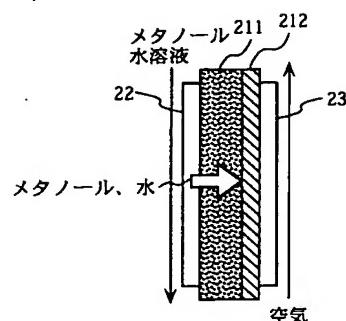
無機電解質層

【図1】

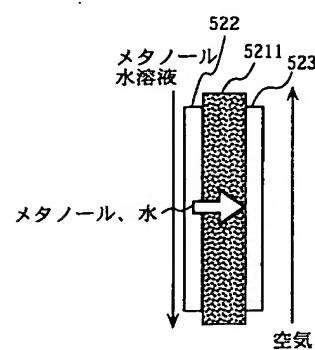


10

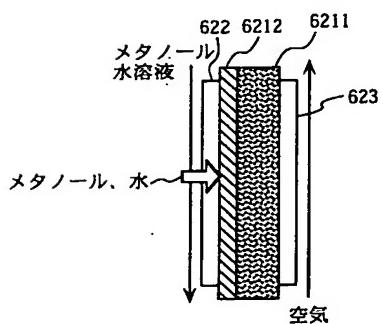
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
F ターム(参考) 5H026 AA08 CC03 CX05 EE11 EE17  
HH04